

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-270428

(43)Date of publication of application : 25.09.2003

(51)Int.Cl.

G02B 5/20
G02B 5/00
G02F 1/1335
G03F 7/16

(21)Application number : 2002-073566

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP
ADVANCED COLOR TEC KK

(22)Date of filing : 18.03.2002

(72)Inventor : SAKO NAOKI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING COLOR FILTER, COLOR FILTER AND LIQUID CRYSTAL
DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a color filter, which drastically suppresses defects caused by foreign matters and by residual pixels frequently occurring particularly in the case of using a dye coater, a color filter and a picture display device using the color filter.

SOLUTION: In the method for manufacturing the color filter containing a step to apply a curable resin composition (a coating liquid) on a transparent substrate, relative humidity of atmosphere in which the coating liquid is applied is kept in 55-100% range.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-270428

(P2003-270428A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード [*] (参考)
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 2 3
5/00		5/00	B 2 H 0 4 2
G 0 2 F 1/1335	5 0 5	G 0 2 F 1/1335	5 0 5 2 H 0 4 8
G 0 3 F 7/16	5 0 1	G 0 3 F 7/16	5 0 1 2 H 0 9 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-73566(P2002-73566)

(22) 出願日 平成14年3月18日 (2002.3.18)

(71) 出願人 000003968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(71) 出願人 598102894

アドバンスト・カラーテック株式会社

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番地

(72) 発明者 迫 直樹

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号

アドバンスト・カラーテック株式会社内

(74) 代理人 100084320

弁理士 佐々木 重光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタの製造方法、カラーフィルタおよび液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 特にダイコーターを使用した場合に多発する異物欠陥および画素残り欠陥などを、大幅に抑制できるカラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、およびそれをを用いた画像表示装置を提供すること。

【解決手段】 透明基板上に硬化性樹脂組成物（塗布液）を塗布する塗布工程を含むカラーフィルタの製造方法において、塗布液を塗布する雰囲気中の相対湿度を、55～100%の範囲とするカラーフィルタの製造方法を要旨とする。

【効果】 上記課題が解決される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に硬化性樹脂組成物を塗布する工程を含むカラーフィルタの製造方法において、透明基板上に硬化性樹脂組成物を塗布する際の雰囲気相対湿度を、55～100%とすることを特徴とする、カラーフィルタの製造方法。

【請求項2】 透明基板上に硬化性樹脂組成物を塗布する際の雰囲気相対湿度を55～80%とする、請求項1に記載のカラーフィルタの製造方法。

【請求項3】 塗布工程の後に、露光工程および現像工程を含む請求項1または請求項2にカラーフィルタの製造方法。

【請求項4】 透明基板上への硬化性樹脂組成物の塗布を、ダイコート法で行なう、請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載のカラーフィルタの製造方法。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4に記載のカラーフィルタの製造方法で製造されたことを特徴とする、カラーフィルタ。

【請求項6】 請求項5に記載のカラーフィルタを用いて得られたことを特徴とする、液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、および液晶表示装置に関する。さらに詳しくは、硬化性樹脂組成物を基板の表面に塗布する工程で、塗布する際の雰囲気相対湿度を特定の範囲に制御することにより、異物の発生および塗布時の放電を著しく少なくしたカラーフィルタの製造方法、この製造方法で得られたカラーフィルタ、およびこのカラーフィルタを用いた液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、液晶表示装置などに用いられるカラーフィルタの製造方法としては、顔料分散法、染色法、電着法、印刷法が知られている。分光特性、耐久性、パターン形状および精度などの観点から、平均的に優れた特性を有する顔料分散法が、最も広範に採用されている。

【0003】以下、顔料分散法の概要を説明する。通常、最初に、ガラス基板などの透明支持体上に、クロムや酸化クロムなどの金属遮光膜により、ブラックマトリックスを形成し、次いで、例えば赤色の顔料を分散させた硬化性樹脂組成物（感光性樹脂組成物またはカラーレジストと同じ意味である）をスピンコート法などにより全面に塗布し、マスクを介して露光する。露光後に現像を行なうと、赤色の画素が得られる。青色、緑色の画素についても同様の手法によって、3色の画素が形成される。各画素間には、ブラックマトリックス部が凹（へこ）みとなるので、平滑化のために表面をエポキシ系樹脂、アクリル系樹脂などの透明樹脂の保護膜で被覆するが、この保護膜は設けない場合もある。更に、保護膜上にス

パッタリングや真空蒸着などで、ITO膜などの透明導電膜を形成する。また、最近では、ブラックマトリックスを形成する際にも、顔料分散法が採用されることが多い。具体的には、黒色顔料を分散させた感光性樹脂組成物（ブラックレジスト）を塗布、露光、現像させて作成される。

【0004】近年の技術革新の流れに違わず、液晶表示装置に要求される性能も多様化、高度化している。中でも、カラーフィルタについては、これまで以上に広い色再現性があること、高透過率であることなどが要求されている。これらの諸要求を、上記の顔料分散法によって達成するために、多種多様の新規顔料が開発され、しかも、これら新規顔料を高濃度に配合した感光性樹脂組成物（カラーレジスト）が、主流となりつつある。また、カラーレジストだけでなく、上記したブラックレジストにおいても、薄い塗布膜でかつ高い遮光性が要求されており、顔料濃度を高濃度化したレジストが採用される傾向にある。

【0005】一方、カラーフィルタの製造方法に関しても、種々の新技術が開発されている。画素形成工程のうち、例えば、レジストの塗布工程に関しては、これまで基板中央部にレジストを滴下し、スピンコート法によって均一化するのが主流であった。しかしながら、基板が大型化されるに伴い、レジスト使用量が増加すること、および、スピンコーターの装置上の制約（モーターの能力など）されることなどから、最近ではダイコート法による塗布技術が開発され、一部実用化されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】一般に、カラーレジストなどをダイコート法によって塗布する技術は、例えば、フロッピー（登録商標）ディスクなどの製造に用いられ、通常は高分子フィルムなどの媒体に、レジストなどの塗布液を連続塗布する場合に好適に採用される。カラーフィルタのような枚葉塗布の場合には、レジストの塗布方法は間欠塗布であり、スリットダイのリップ先端は、濡潤、乾燥を繰り返す。高濃度の顔料を分散させたカラーレジストまたはブラックレジストがスリットダイのリップ先端で乾燥すると、顔料濃度が急激に増加するため、顔料の凝集塊が発生する場合がある。これら凝集塊は、リップ先端に付着し、再度レジストを吐出した際にリップ先端から剥離して基板上に移動する。これら凝集塊は、その後の工程では容易に除去されず、最後まで基板上に残留する。このような凝集塊は、カラーフィルタの画素欠陥となり、品質不良の原因となる。この不良現象が頻発すると製品の歩留りが低下するので、避けなければならないこの好ましくない現象の一つとされている。

【0007】また、ダイコート法によって基板上にカラーレジストを塗布して画素を形成する際、膜厚の均一性を確保するために、スリットダイのリップ先端と基板表

面のクリアランスは、通常50～200 μ m程度に制御される。絶縁性の高いレージストが、速い流速で配管およびスリットダイ内を移動すると帯電し易く、上記の狭いクリアランス間で塗布する際に、基板面または塗布面に放電する現象（以下、液中放電という）が多発する。これら液中放電は、カラーレジストに含まれる感光性樹脂の重合開始剤に作用して重合を開始させ促進するため、画素残りなどの欠陥の原因となるという欠点があった。

【0008】本発明の目的は、従来技術における上記の諸問題点を一挙に解決し、スリットダイのリップ先端におけるカラーレジストの乾燥凝集塊の発生を抑制することができ、かつ、塗布する際の液中放電現象を抑制し、画素残りなどの欠陥を最小限とし、高品質の製品が得られるカラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、および液晶表示装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究を進めた結果、次のような知見を得た。すなわち、基板上にカラーレジストを塗布する際の雰囲気相対湿度を、特定の範囲にすることによって、スリットダイのリップ先端におけるカラーレジストの乾燥凝集塊の発生を抑制し、かつ、液中放電に起因する画素残りなどの欠陥を最小限とすることができ、高品質のカラーフィルタ製品が得られることを見出した。

【0010】上記課題を解決するために、第1発明では、透明基板上に硬化性樹脂組成物を塗布する工程を含むカラーフィルタの製造方法において、透明基板上に硬化性樹脂組成物を塗布する際の雰囲気相対湿度を、55～100%とすることを特徴とする、カラーフィルタの製造方法を提供する。

【0011】第2発明では、第1発明に係るカラーフィルタの製造方法によって製造されるカラーフィルタを提供する。

【0012】第3発明では、第2発明に係るカラーフィルタを用いて得られる液晶表示装置を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に係るカラーフィルタは、透明基板上にブラックマトリクスが設けられ、さらにこの上に、通常、赤色、緑色、青色の画素画像を形成することにより製造することができる。つまり、後記するの硬化性樹脂組成物をブラック、赤色、緑色、青色のうち少なくとも一種のレジストとして使用する。

【0014】(1)基板およびブラックマトリクス
透明基板は、透明であればその材質は特に限定されるものではない。材質としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポ

リオレフィン系樹脂ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホンの熱可塑性プラスチックシート、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂などの熱硬化性プラスチックシート、または各種ガラス板などが挙げられる。この中でも、耐熱性の点からガラス板、耐熱性プラスチックが好ましい。透明基板の厚さは製品の用途により変わるが、通常0.05～1.0mm、好ましくは0.1～0.7mmの範囲とされる。

【0015】透明基板には、接着性などの表面物性を改良する目的で、必要に応じ、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤やウレタンポリマーなどの各種ポリマーの薄膜形成処理を行ってもよい。各種ポリマーの薄膜形成処理を行う場合、その膜厚は、通常0.01～1.0 μ m、好ましくは0.05～5 μ mの範囲である。

【0016】ブラックマトリクスは、遮光金属薄膜またはブラックマトリクス用顔料分散液を利用して、透明基板上に形成される。遮光金属材料としては金属クロム、酸化クロム、窒化クロムなどのクロム化合物、ニッケル+タングステンなどの合金系材料が用いられ、これらを層状に複数積層させてもよい。この場合、まず、蒸着またはスパッタリング法などにより、透明基板上にこれら金属または金属・金属酸化物の薄膜を形成する。続いてその上に感光性被膜を形成した後、ストライプ、モザイク、トライアングルなどの繰り返しパターンを有するフォトマスクを用いて、感光性被膜を露光・現像し、レジスト画像を形成する。その後、該薄膜をエッチング処理しブラックマトリクスを形成する。

【0017】ブラックマトリクス用顔料分散液を利用する場合は、黒色色材を含有する感光性樹脂組成物を使用する。例えば、カーボンブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラック等の黒色色材単独または複数の使用、もしくは、無機顔料、有機顔料、染料などの中から適宜選択される赤色、緑色、青色などを混合した黒色色材を含有する感光性樹脂組成物を使用し、後記する赤色、緑色、青色の画素画像を形成する方法と同様にして、ブラックマトリクスを形成することができる。

【0018】ブラックレジストに関しては透明基板上に直接、また赤色、緑色、青色に関しては透明基板上に形成されたブラックマトリクス形成面上に、またはクロム化合物その他の遮光金属材料を用いて形成した金属ブラックマトリクス形成面上に、塗布、加熱乾燥、画像露光、現像および熱硬化の各処理を行って各色の画素画像を形成する。このように、ブラックマトリクス上に赤色、緑色、青色からなるカラー画像を形成して得られたカラーフィルタは、このままの状態では画面上にITOなどの透明電極を形成してカラーディスプレイの部品の一部として使用されるが、表面平滑性や耐久性を高めるた

め、必要に応じ、画像上にポリアミド、ポリイミドなどのトップコート層を設けることもできる。また一部、平面配向型駆動方式（IPSモード）などの用途では、透明電極を付けないこともある。

【0019】(2)硬化性樹脂組成物（カラーフィルタ用塗布液）の構成成分

本発明に係るカラーフィルタ製造用に用いられる硬化性樹脂組成物（以下、「カラーフィルタ用塗布液」、または単に「塗布液」と記載することがある）は、固形分として、バインダ樹脂(a1)および/または単量体(a2)、色材(b)を含有する。要すればさらに、光重合開始系(c)、その他の固形分(e)、溶剤成分(f)などを含有していてもよい。固形分を溶剤成分(f)に溶解または分散し、硬化性樹脂組成物とし、透明基板上に塗布される。

【0020】(a1)バインダ樹脂：バインダ樹脂(a1)を単独で使用する場合は、目的とする画像の形成性や性能、採用したい製造方法などを考慮し、それに適した種類のバインダ樹脂(a1)を適宜選択する。バインダ樹脂(a1)を後記する単量体(a2)と併用する場合は、カラーフィルタ用塗布液の改質、硬化後（特に光硬化後）の物性、例えば(a1)との相溶性、硬化性樹脂組成物の基板上での皮膜形成性、基板との接着性、塗布膜の現像性などが改善される。

【0021】バインダ樹脂(a1)の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、マレイミドなどの単独重合体、またはこれら単量体を含む共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、アセチルセルロース、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノールまたはポリビニルブチラールなどが挙げられる。

【0022】なお、本発明において、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸とメタアクリル酸の双方を含むことを意味し、「(メタ)アクリレート」、「(メタ)アクリロイル基」なども同様の意味であり、「(共)重合体」とは、単一重合体（ホモポリマー）、共重合体（コポリマー）の双方を含むことを意味する。また、「アクリル系樹脂」とは、(メタ)アクリル酸を含む(共)重合体、カルボキシル基を含む(メタ)アクリル酸エステルを含む(共)重合体を意味する。

【0023】上に挙げたバインダ樹脂(a1)の中で好ましいのは、側鎖または主鎖にカルボキシル基またはフェノール性水酸基を有する樹脂である。これらの官能基を有する樹脂を使用すると、アルカリ溶液中での現像が可能となる。中でも好ましいのは、高アルカリ性溶液中で現像が可能な、カルボキシル基を有する樹脂、例えば、アクリル酸(共)重合体、スチレン/無水マレイン酸樹

脂、ノボラックエポキシアクリレートの酸無水物変性樹脂などである。中でも特に好ましいのは、(メタ)アクリル酸またはカルボキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルを含む(共)重合体である。この樹脂は、現像性・透明性に優れ、かつ、種々の単量体を選択・組合せて多数の共重合体を得ることができ、性能および製造方法を制御し易いからである。

【0024】バインダ樹脂(a1)用のアクリル系樹脂は、例えば次に挙げる単量体を主成分とする(共)重合体である。単量体(a11)としては、(メタ)アクリル酸、コハク酸（2-(メタ)アクリロイロキシエチル）エステル、アジピン酸（2-(メタ)アクリロイロキシエチル）エステル、フタル酸（2-(メタ)アクリロイロキシエチル）エステル、ヘキサヒドロフタル酸（2-(メタ)アクリロイロキシエチル）エステル、マレイン酸（2-(メタ)アクリロイロキシエチル）エステル、コハク酸（2-(メタ)アクリロイロキシプロピル）エステル、アジピン酸（2-(メタ)アクリロイロキシプロピル）エステル、ヘキサヒドロフタル酸（2-(メタ)アクリロイロキシプロピル）エステル、フタル酸（2-(メタ)アクリロイロキシプロピル）エステル、マレイン酸（2-(メタ)アクリロイロキシプロピル）エステル、コハク酸（2-(メタ)アクリロイロキシブチル）エステル、アジピン酸（2-(メタ)アクリロイロキシブチル）エステル、ヘキサヒドロフタル酸（2-(メタ)アクリロイロキシブチル）エステル、フタル酸（2-(メタ)アクリロイロキシブチル）エステル、マレイン酸（2-(メタ)アクリロイロキシブチル）エステル、などの、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートに（無水）コハク酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイン酸などの酸（無水物）を付加させた化合物などが挙げられる。

【0025】上記単量体(a11)と共重合させることができる単量体(a12)としては、スチレン、 α -メチルースチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系単量体類、桂皮酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸などの不飽和基含有カルボン酸類、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、メトキシフェニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のエステル類、(メタ)アクリル酸に ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトンなどのラクトン類を付加させたものである化合物類、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-メタクリロイルモルホリン、N、N-ジメチルアミノエチ

ル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド等のアクリルアミド類、酢酸ビニル、パーサチック酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル、ヒバリン酸ビニルなどの酸ビニル類などが挙げられる。

【0026】また、基板上の塗布膜の強度を向上させるバインダ樹脂(a1)として、次に挙げる単量体群(a13)の少なくとも一種と、次に挙げる単量体群(a14)の少なくとも一種とを共重合させたアクリル系樹脂が挙げられる。単量体群(a13)としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ベンジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、メトキシフェニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルスルホアミド等のフェニル基を有する単量体が挙げられる。単量体群(a14)としては、(メタ)アクリル酸、またはコハク酸(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)エステル、アジピン酸(2-アクリロイロキシエチル)エステル、フタル酸(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)エステル、ヘキサヒドロフタル酸(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)エステル、マレイン酸(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)エステルなどのカルボキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。共重合体は、単量体群(a13)を10~98モル%、好ましくは20~80モル%、より好ましくは30~70モル%と、単量体群(a14)を2~90モル%、好ましくは20~80モル%、より好ましくは30~70モル%の割合とするのが好ましい。

【0027】また、これらバインダ樹脂(a1)としてのアクリル系樹脂は、側鎖にエチレン性二重結合を有しているものが好ましい。バインダ樹脂(a1)として側鎖に二重結合を有する樹脂を用いること、硬化性樹脂組成物(カラーフィルタ用塗布液)の光硬化性が向上し、解像性、密着性を一層向上させることができる。

【0028】バインダ樹脂(a1)にエチレン性二重結合を導入する方法としては、例えば、特公昭50-34443号公報、特公昭50-34444号公報などに記載の方法、すなわち、(1)アクリル系樹脂が有するカルボキシル基に、グリシジル基やエポキシシクロヘキシル基と(メタ)アクリロイル基とを併せ持つ化合物を反応させる方法、(2)アクリル系樹脂が有する水酸基に、アクリル酸クロライドなどを反応させる方法、などが挙げられる。

【0029】より具体的には、カルボキシル基や水酸基を有するアクリル系樹脂に、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジリエーテル、(イソ)クロトン酸グリシジリエーテル、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アリルクロライド

等の化合物を、カルボキシル基や水酸基を有する樹脂に反応させることにより、側鎖にエチレン性二重結合基を有するバインダ樹脂を得ることができる。中でも、カルボキシル基や水酸基を有するアクリル系樹脂に、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレートのような脂環式エポキシ化合物を反応させたものが、特に好ましい。

【0030】このように、カルボン酸基または水酸基を有するアクリル系樹脂に、エチレン性二重結合を導入するには、アクリル系樹脂のカルボキシル基や水酸基の2~50モル%、好ましくは5~40モル%に、エチレン性二重結合を有する化合物を結合させる方法によるのが好ましい。また、カルボキシル基の好ましい含有量は、酸価として5~200の範囲である。酸価が5以下であるとアルカリ現像液に不溶となり、また、酸価が200を超えると感度が低下することがあり、いずれも好ましくない。

【0031】これらのアクリル系樹脂は、GPCで測定した重量平均分子量(Mw)が1,000~100,000の範囲が好ましい。重量平均分子量が1,000以下であると、均一な塗膜を得るのが難しく、また、100,000を超えると現像性が低下する傾向にあり、いずれも好ましくない。

【0032】これらのバインダ樹脂(a1)の割合は、硬化性樹脂組成物(カラーフィルタ用塗布液)における固形分中、10~80重量%の範囲で選ぶのが好ましく、中でも20~70重量%の範囲が特に好ましい。なお、バインダ樹脂(a1)と後記する色材との界面の親和性を改良する目的で、シランカップリング剤を配合することもできる。シランカップリング剤の割合は、硬化性樹脂組成物における固形分中の0.1~10重量%の範囲で選ぶのが好ましい。

【0033】(a2)単量体：硬化性樹脂組成物に配合される単量体(a2)としては、重合可能な低分子化合物であれば特に制限はないが、エチレン性二重結合を少なくとも1つ有する付加重合可能な化合物(以下、「エチレン性化合物」と略する)が好ましい。エチレン性化合物とは、硬化性樹脂組成物が活性光線の照射を受けた場合、後記する(c)光重合開始剤の作用により付加重合し、硬化するようなエチレン性二重結合を有する化合物である。なお、本発明における「単量体」とは、いわゆる高分子物質に相対する意味であり、狭義の単量体の以外に、二量体、三量体、オリゴマーなども含む意味である。

【0034】単量体(a2)のエチレン性化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸、それとモノヒドロキシ化合物とのエステル類、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル類、芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル類、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸、および上記脂肪族ポリヒドロキ

シ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物などの多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル類、ポリイソシアネート化合物と(メタ)アクリロイル含有ヒドロキシ化合物とを反応させたウレタン骨格を有するエチレン性化合物などが挙げられる。

【0035】脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル類としては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレートなどのアクリル酸エステルが挙げられる。さらに、これらアクリレートのアクリル酸部分を、メタクリル酸部分に代えたメタクリル酸エステル、イタコン酸部分に代えたイタコン酸エステル、クロトン酸部分に代えたクロトン酸エステル、または、マレイン酸部分に代えたマレイン酸エステルなどが挙げられる。

【0036】芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル類としては、ヒドロキノンジアクリレート、ヒドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレートなどが挙げられる。

【0037】不飽和カルボン酸と多価カルボン酸および多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル類は、必ずしも単一物である必要はなく、混合物であってもよい。代表例としては、アクリル酸、フタル酸およびエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸およびジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸およびペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオールおよびグリセリンの縮合物などが挙げられる。

【0038】ポリイソシアネート化合物と(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物とを反応させたウレタン骨格を有するエチレン性化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート類、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートなどと、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシ(1, 1, 1-トリアクリロイルオキシメチル)プロパン、3-ヒドロキシ(1, 1, 1-トリメタクリロイルオキシメチル)プロパンなどの(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物との反応物が挙げられる。

【0039】上記した以外のエチレン性化合物の例としては、エチレンビスアクリルアミドなどのアクリルアミド類、フタル酸ジアリルなどのアリルエステル類、ジビニルフタレートなどのビニル基含有化合物類が挙げられる。

【0040】単量体(a2)の上記エチレン性化合物の割合は、硬化性樹脂組成物に全固形分(後記する溶剤成分(f)を除く全成分を意味する。以下、同じ意味である。)に対して、10~80重量%の範囲で選ぶのが好ましい。中でも、20~70重量%の範囲が特に好ましい。

【0041】(b)色材：硬化性樹脂組成物に含有させる色材(b)は、硬化性樹脂組成物を着色するものをいう。色材(b)としては、赤色、緑色、青色の染料・顔料および調色用の黄色、バイオレットの染料・顔料、カーボンブラックなどが挙げられ、その他、必要に応じて配合できる金属粉、白色顔料、蛍光顔料などが挙げられる。顔料は、無機顔料、有機顔料のいずれでもよい。無機顔料としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸鉛、酸化チタン、黄色鉛、ベンガラ、酸化クロム、カーボンブラックなどが挙げられる。

【0042】有機顔料としては、例えば、次のようなものが挙げられる。なお、以下の染料・顔料などの色材(b)の種類は、C. I. (カラーインデックス) 番号で記載する。黄色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、3、4、5、6、12、13、14、16、17、18、20、24、55、65、73、74、81、83、86、87、93、94、95、97、98、100、101、108、109、110、113、116、117、120、123、125、128、129、133、137、138、139、147、148、150、151、153、154、155、156、166、168、169、170、171、172、173、175などである。

【0043】オレンジ顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ1、2、5、13、15、16、17、18、19、31、34、36、38、40、42、43、51、52、55、59、60、61、62などである。

【0044】赤色顔料としては、C. I. ピグメントレッド2、3、4、5、6、7、8、9、10、12、14、15、17、18、22、23、31、37、38、41、42、48:1、48:2、48:3、49、50、52、53、54、57、58、60、63、64、68、81、88、90、97、112、114、115、122、123、133、139、144、146、147、149、150、151、166、168、170、171、175、176、177、178、179、180、185、187、188、190、192、194、202、207、20

8、209、214、215、216、217、220、221、223、224、226、227、228、240、242、243、245、246、247、254などである。

【0045】バイオレット顔料としては、C. I. ピグメントバイオレット1、2、3、5、19、23、29、30、31、32、33、36、37、38、39、40、43、50などである。青色顔料としては、C. I. ピグメントブルー1、17、19、22、56、60、61、64などである。緑色顔料としては、C. I. ピグメントグリーン2、8、10などである。ブラウン顔料としては、C. I. ピグメントブラウン5、23、25、26、32などである。黒色顔料としては、C. I. ピグメントブラック7などである。

【0046】染料としては、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、キノンイミン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、カルボニル系染料、メチン系染料などが挙げられる。

【0047】アゾ系染料としては、例えば、C. I. アシッドイエロー11、C. I. アシッドオレンジ7、C. I. アシッドレッド37、C. I. アシッドレッド180、C. I. アシッドブルー29、C. I. ダイレクトレッド28、C. I. ダイレクトレッド83、C. I. ダイレクトイエロー12、C. I. ダイレクトオレンジ26、C. I. ダイレクトグリーン28、C. I. ダイレクトグリーン59、C. I. リアクティブイエロー2、C. I. リアクティブレッド17、C. I. リアクティブレッド120、C. I. リアクティブブラック5、C. I. ディスパーソオレンジ5、C. I. ディスパーソレッド58、C. I. ディスパーソブルー165、C. I. ベーシックブルー41、C. I. ベーシックレッド18、C. I. モルダントレッド7、C. I. モルダントイエロー5、C. I. モルダントブラック7などが挙げられる。

【0048】アントラキノン系染料としては、例えば、C. I. バットブルー4、C. I. アシッドブルー40、C. I. アシッドグリーン25、C. I. クリアティブブルー19、C. I. クリアティブブルー49、C. I. ディスパーソレッド60、C. I. ディスパーソブルー56、C. I. ディスパーソブルー60などが挙げられる。

【0049】この他、フタロシアニン系染料として、例えば、C. I. バットブルー5などが、キノンイミン系染料として、例えば、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー9などが、キノリン系染料として、例えば、C. I. ソルベントイエロー33、C. I. アシッドイエロー3、C. I. ディスパーソイエロー64などが、ニトロ系染料として、例えば、C. I. アシッドイエロー1、C. I. アシッドオレンジ3、C. I. ディスパーソイエロー42などが挙げられる。

【0050】カーボンブラック、および上記した以外の染料・顔料の具体例としては、以下のものが挙げられる。三菱カーボンブラックM1000、三菱カーボンブラックMA-100、三菱カーボンブラック#40、ビクトリアピュアブルー(42595)、オーラミンO(41000)、カチロンブリリアントフラビン(ベーシック13)、ローダミン6GCP(45160)、ローダミンB(45170)、サクラニンOK 70:100(50240)、エリオグラウシンX(42080)、NO. 120/リオノールイエロー(21090)、リオノールイエロー-GRO(21090)、シムラファーストイエロー-GRO(21090)、シムラファーストイエロー-8GF(21105)、ベンジジンイエロー-4J-564D(21095)、シムラファーストレッド4015(12355)、リオノールレッド7B4401(15850)、ファーストゲンブルー-JGR-L(74160)、リオノールブルー-SM(26150)、リオノールブルー-ES(ピグメントブルー15:6、ピグメントブルー1536)、リオノーゲンレッドGD(ピグメントレッド168、ピグメントレッド108)、リオノールグリーン2YS(ピグメントグリーン36)などである。

【0051】硬化性樹脂組成物において、色材(b)の占める割合は、通常、硬化性樹脂組成物中の全固形分に対して1~70重量%の範囲であり、中でも好ましいのは10~70重量%であり、とりわけ好ましいのは20~60重量%である。

【0052】(c)光重合開始系

本発明に係るカラーフィルタ製造用硬化性樹脂組成物が、上記単量体(a2)としてエチレン性化合物を含む場合には、光を直接吸収し、または光増感されて分解反応または水素引き抜き反応を起こし、重合活性ラジカルを発生する機能を有する光重合開始系(c)が必要である。なお、本発明において「(c)光重合開始系」とは、光重合開始剤(c1)に、要すれば、加速剤(c2)、増感色素(c3)などの付加剤が配合されている混合物を意味する。

【0053】光重合開始系(c)としては、硬化性樹脂組成物によってブラックの光重合性層を形成する際には、光重合性層上よりパターンマスクを介して画像露光されるため、紫外線~可視光線に感度を有する化合物を意味し、画像露光に際してはそれに相当する露光光源を使用する。また、赤色、緑色、青色の各光重合性層においても、各色のパターンマスクを介した露光やその他の方法により、前記ブラックマトリクスパターン間に、赤色、緑色、青色の画素画像パターンを形成するため、ブラックマトリクスパターンの場合と同様、光重合開始系(c)としては、紫外線~可視光線に感度を有する化合物、中でも450nm以下、特に400nm以下の波長に分光感度を有する化合物の使用が好ましい。

【0054】光重合開始系(c)は通常、光重合開始剤(c

1)、加速剤(c2)、増感色素(c3)などの付加剤を併用した系によって構成される。光重合開始系(c)を構成する重合開始剤(c1)としては、例えば特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報などに記載されているチタノセン化合物を含むメタロセン化合物や、特開平10-39503号公報に記載されているヘキサリールビイミダゾール誘導体、ハロメチル-*s*-トリアジン誘導体、*N*-フェニルグリシン等の*N*-アリール- α -アミノ酸類、*N*-アリール- α -アミノ酸塩類、*N*-アリール- α -アミノ酸エステル類等のラジカル活性剤が挙げられる。

【0055】光重合開始系(c)を構成する加速剤(c2)としては、例えば、*N*, *N*-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどの*N*, *N*-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール等の複素環を有するメルカプト化合物、および脂肪族多官能メルカプト化合物などが挙げられる。光重合開始剤(c1)および加速剤(c2)は、それぞれ二種類以上の混合物であってもよい。

【0056】具体的な光重合開始系(c)としては例えば、「ファインケミカル」(1991年、3月1日号、vol. 20、No. 4)の第16~26頁に記載されている、アルキルアセトフェノン系、ベンゾイン、チオキサントン誘導体などのほか、特開昭58-403023号公報、特公昭45-37377号公報などに記載されている、ヘキサリールビイミダゾール系、*S*-トリハロメチルトリアジン系、特開平4-221958号公報、特開平4-219756号公報などに記載されている、チタノセンとキサントン色素、アミノ基またはウレタン基を有する付加重合可能なエチレン性飽和二重結合含有化合物を組合せた系、などが挙げられる。

【0057】硬化性樹脂組成物に占める光重合開始系(c)の割合は、著しく低いと感度低下の原因となることがあり、反対に著しく含有量が高いと未露光部分の現像液に対する溶解性が低下し、現像不良の原因となることがあるので、硬化性樹脂組成物の全固形分に対して0.1~30重量%の範囲で選ぶのが好ましい。中でも0.5~20重量%が好ましく、とりわけ0.7~10重量%が好ましい。

【0058】光重合開始系(c)を構成する増感色素(c3)は、感応感度を高める目的で配合するものであり、画像露光光源の波長に応じた化合物を選択して配合することができる。増感色素(c3)の例としては、特開平4-221958号公報、特開平4-219756号公報に記載のキサントン色素、特開平3-239703号公報、特開平5-289335号公報に記載の複素環を有するクマリン色素、特開平3-239703号公報、特開平5-289335号公報に記載の3-ケトクマリン化合物、特開平6-19240号公報に記載されているピロ

メテン色素、その他、特開昭47-2528号公報、特開昭54-155292号公報、特公昭45-37377号公報、特開昭48-84183号公報、特開昭52-112681号公報、特開昭58-15503号公報、特開昭60-88005号公報、特開昭59-56403号公報、特開平2-69号公報、特開昭57-168088号公報、特開平5-107761号公報、特開平5-210240号公報、特開平4-288818号公報に記載のジアルキルアミノベンゼン骨格を有する色素などを挙げることができる。

【0059】これらの増感色素(c3)のうち好ましいのは、アミノ基含有増感色素であり、さらに好ましいのは、同一分子内にアミノ基とフェニル基を有する化合物である。特に、好ましいのは、例えば、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-アミノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物類、2-(*p*-ジメチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(*p*-ジエチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(*p*-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[4, 5]ベンゾオキサゾール、2-(*p*-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[6, 7]ベンゾオキサゾール、2, 5-ビス(*p*-ジエチルアミノフェニル)1, 3, 4-オキサゾール、2-(*p*-ジメチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(*p*-ジエチルアミノフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(*p*-ジエチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2, 5-ビス(*p*-ジエチルアミノフェニル)1, 3, 4-チアジアゾール、(*p*-ジメチルアミノフェニル)ピリジン、(*p*-ジエチルアミノフェニル)ピリジン、(*p*-ジメチルアミノフェニル)キノリン、(*p*-ジエチルアミノフェニル)キノリン、(*p*-ジメチルアミノフェニル)ピリミジン、(*p*-ジエチルアミノフェニル)ピリミジン等の*p*-ジアルキルアミノフェニル基含有化合物などである。このうち最も好ましいのは、4, 4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンである。

【0060】硬化性樹脂組成物に占める増感色素(c3)の割合は、硬化性樹脂組成物に含まれる全固形分に対して0~20重量%の範囲で選ぶのが好ましい。中でも好ましいのは0.2~15重量%であり、とりわけ好ましいのは0.5~10重量%である。

【0061】(e)その他の固形分：本発明に係るカラーフィルタ製造用に用いられる硬化性樹脂組成物は、上記(a1)バインダ樹脂および/または(a2)単量体、(b)色材、(c)光重合開始系のほか、その他の固形分(e)として、必要に応じさらに熱重合防止剤(e1)、可塑剤(e2)、保存安定剤、表面保護剤、平滑剤、塗布助剤などを添加

することができる。

【0062】熱重合防止剤(e1)としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ピロガロール、カテコール、2, 6-tert-ブチル-p-クレゾール、 β -ナフトール等が用いられる。熱重合防止剤(e1)の配合量は、硬化性樹脂組成物の全固形分に対し0~3重量%の範囲で選ぶのが好ましい。

【0063】可塑剤(e2)としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジバート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリンなどが挙げられる。これら可塑剤の配合量は、硬化性樹脂組成物の全固形分に対し10重量%以下の範囲で選ぶのが好ましい。

【0064】(f)溶剤成分：本発明に係るカラーフィルタ製造用に用いられる硬化性樹脂組成物は、基板に塗布するための塗布液とする。溶剤成分(f)は、上記各成分を溶解または分散させ、粘度を調節するように機能する。溶剤成分(f)としては種々の溶剤が使用できるが、(f1)グリコールエーテル類および/または(f2)アルコキシエステル類が好適である。

【0065】グリコールエーテル類(f1)の具体例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテルアセテートなどが挙げられる。アルコキシエステル類(f2)としての具体例としては、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、プロピルアセテート、エチルカプリレートなどが挙げられる。

【0066】上記の溶剤成分(f)は、グリコールエーテル類(f1)、アルコキシエステル類(f2)のいずれか一方の一種または二種以上の混合物でもよく、双方の混合物であってもよい。溶剤成分(f)の配合量は、硬化性樹脂組成物の全固形分に対し2~30重量%の範囲で選ぶのが好ましい。固形分濃度が2重量%未満であると、所定の厚さの塗布膜を得るには多量吐出す必要があり、塗布工程の安定性に欠ける恐れがあり、30重量%を越えると凝集塊が発生し易くなり、いずれも好ましくない。基板にダイコート法で塗布する場合の溶剤成分(f)の割合は、全固形分に対し5~22重量%の範囲とするのが好

ましく、とりわけ10~18重量%が好ましい。

【0067】(3)硬化性樹脂組成物(カラーフィルタ用塗布液)の製造

次に、上記の構成成分を用いて、硬化性樹脂組成物(カラーフィルタ用塗布液)を製造する例を説明する。まず、色材(b)と溶剤成分(f)とを所定量秤量し、分散処理工程において、溶剤成分(f)に色材(b)を分散させて液状の硬化性樹脂組成物(着色インク状の塗布液)とする。この分散処理工程では、ペイントコンディショナー、サンドグラインダー、ボールミル、ローミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザーなどを使用することができる。この分散処理を行なうことによって色材(b)が微粒子化されるため、基板上に塗布する際の塗布特性が向上し、製品のカラーフィルタの透過率が向上する。

【0068】色材(b)と溶剤成分(f)との分散処理を行なう際に、色材(b)と溶剤成分(f)に、分散機能を有するバインダ樹脂(a1)、界面活性剤等の分散剤、分散助剤などを適宜混合するのが好ましい。分散剤として高分子分散剤を用いると、経時の分散安定性に優れるので好ましい。

【0069】硬化性樹脂組成物の製造例を、具体的に説明すると、サンドグラインダーを用いて分散処理を行なう場合は、0.1mm~数ミリ径のガラスビーズ、または、ジルコニアビーズを用いるのが好ましい。分散処理する際の温度は、通常、0℃~100℃の範囲、好ましくは室温~80℃の範囲に設定するのが好ましい。なお、分散処理時間は、インキの組成(色材、溶剤、分散剤)、およびサンドグラインダーの装置サイズなどにより時間が異なるため、装置サイズなどに応じて適宜調整する必要がある。

【0070】次に、上記分散処理によって得られた着色インキ状物に、バインダ樹脂(a1)および/または単量体(a2)、光重合開始系(c)のほか、その他の固形分(e)などを混合し、均一な溶液とする。なお、分散処理工程および混合の各工程においては、微細なゴミが混入することがあるため、得られた着色インキ状物をフィルタなどによって、ろ過処理することが好ましい。

【0071】(4)カラーフィルタの製造

つづいて、本発明に係るカラーフィルタの製造方法について説明する。ブラックマトリクスを設けた透明基板上に、赤色、緑色、青色のうち1色の着色材料を含有するカラーフィルタ用塗布液を塗布して乾燥した後、塗布膜の上にフォトマスクを重ね、このフォトマスクを介して画像露光、現像、必要に応じて熱硬化または光硬化により画素画像を形成させ、着色層を形成する。この操作を残りの2色のカラーフィルタ用塗布液について各々行なうことによって、カラーフィルタ画像を形成することができる。

【0072】(4-1)塗布工程：カラーフィルタ用塗布液

の塗布は、スピナー法、ワイヤーバー法、フローコート法、ダイコート法、ロールコート法、スプレー法などによって行なうことができる。中でも、ダイコート法によれば、塗布液使用量が大幅に削減され、かつ、スピナーコート法によった際に付着するミストなどの影響が全くないので、異物発生が抑制されるなど、総合的な観点から好ましい。また、従来のダイコート法によった場合には静電気の影響を受けやすいが、本発明に係るカラーフィルタの製造方法によれば、静電気の影響を抑制することができるので、ダイコート法の場合に特に有利である。

【0073】本発明に係るカラーフィルタの製造方法では、カラーフィルタ用塗布液を塗布する際の雰囲気は、相対湿度55～100%の範囲に調節する。相対湿度が55%未満であると、スリットダイのリップ先端の乾燥が進み、色材(b)などの固形分の凝集、すなわち異物が発生する。また、カラーフィルタ用塗布液が帯電し、塗布時に基板面またはブラックマトリクス上に放電する液中放電現象が度々起こり、画素残りなどの欠陥の原因となることがある。これらの異物および画素残りなどのうち、目に見える大きさのものは画素欠陥として認識され、製品の基板は不良品となる。これらの欠陥が頻発すると歩留まりが低下するため好ましくない。一方、湿度が高すぎる場合には、雰囲気内の装置、基板などに僅かでも低温の箇所があると、結露を引き起こす危険がある。

【0074】塗布工程の雰囲気は、相対湿度は、55%以上とする必要があり、好ましくは60%以上、より好ましくは65%以上である。また、雰囲気は、相対湿度は、100%以下とする必要があり、好ましくは85%以下、より好ましくは80%以下、特に好ましくは75%以下に制御される。塗布基板上に結露すると、付着水分によってカラーフィルタ用組成物の変質が起こり、通常ピンホール欠陥の原因となる。この現象も、製品の歩留まり低下につながるため好ましくない。塗布時の温度は好ましくは18～28℃であり、更に好ましくは20～26℃である。

【0075】塗布工程の雰囲気は、相対湿度を上記範囲に調節するには、(1)スリットダイの全体を調温・調湿装置内に装備し調温・調湿する方法、(2)スリットダイの先端部分近傍にのみを調温・調湿装置を装備し調温・調湿する方法、などが挙げられる。中でも、上記(1)の方法が好適である。

【0076】ダイコート法によってカラーフィルタ用塗布液を塗布する条件は、カラーフィルタ用塗布液の組成、製造するカラーフィルタの種類などによって適宜選択すればよい。例えば、ノズル先端のスリット間隔は好ましくは50～500 μm であり、ノズル先端と基板面との間隔(クリアランス)は通常1～1000 μm の範囲で選ばれる。クリアランスが大きすぎると、安定した塗布状態が得られる塗布速度の上限が小さくなり、生産

性が低下する。他方、クリアランスが小さすぎると、塗布装置の機械精度などによるクリアランス幅の変動割合が大きくなり、塗布膜の均一性が損なわれ、また、最悪の場合には、スリットダイのリップが基板に接触して基板を破損することがある。クリアランスは好ましくは10～500 μm 、さらに好ましくは30～300 μm 、特に好ましくは50～100 μm である。

【0077】クリアランス(x)に対する塗布膜の厚さ(y)の好ましい比率{(x)/(y)}は、通常0.01～0.5の範囲で選ぶのが好ましい。比率{(x)/(y)}の値が0.01より小さいことは、クリアランスが大きいか、基板上に形成される塗布膜の厚さが薄いことを意味し、安定な塗布状態が得られる塗布速度の上限が小さくなり生産性が低下する。比率{(x)/(y)}の値は、好ましくは0.05～0.4である。

【0078】塗布速度(基板の走行速度)は、塗布装置のスリットダイのスリットの幅、基板に形成する塗布膜の厚さ、カラーフィルタ用塗布液の固形分の割合などにより変わるが、通常は0.01～1m/秒の範囲で選ばれる。塗布速度が0.01m/秒未満であると生産性が低下し、塗布速度が1m/秒より大きすぎるとカラーフィルタ用塗布液の液枯れが生じやすくなり、いずれも好ましくない。好ましい塗布速度は0.01～0.5m/sが好ましく、中でも0.02～0.2m/sが特に好ましい。

【0079】カラーフィルタ用塗布液塗布後の乾燥は、ホットプレート、IRオープン、コンベクションオープンなど使用した乾燥法によるのが好ましい。通常は、予備乾燥の後、再度加熱した乾燥させる。予備乾燥の条件は、前記溶剤成分(f)の種類、塗布膜の厚さ、使用する乾燥機のパワーなどに応じて、通常は、40～80℃の温度で15秒～5分の間で選ばれる、好ましくは50～70℃の温度で30秒～3分の間で選ばれる。

【0080】再加熱乾燥の条件は、予備乾燥温度より高い50～200℃の温度、中でも70～160℃が好ましく、特に70～130℃が好ましい。また乾燥時間は、加熱温度にもよるが10秒～10分、中でも15秒～5分の範囲とするのが好ましい。乾燥温度は、高いほど透明基板に対する接着性が向上するが、高すぎると光重合開始系(c)を構成する化合物が分解し、熱重合を誘発して現像不良が生じることがある。乾燥後のカラーフィルタ用塗布液の塗布膜厚は、通常0.5～3 μm 、好ましくは1～2 μm の範囲である。なお、この塗布膜の乾燥工程では、温度を高めず減圧乾燥法であってもよい。

【0081】(4-2)露光工程:画像露光は、光重合性層上にネガのマトリクスパターンを導き、このマスクパターンを介し、紫外線または可視光線の光源を照射して行う。この際、必要に応じ、酸素による光重合性層の感度の低下を防ぐため、光重合性層上にポリビニルアルコール

ル層などの酸素遮断層を形成した後に露光を行ってもよい。光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、蛍光ランプなどのランプ光源や、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー、窒素レーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、半導体レーザーなどのレーザー光源などが挙げられる。特定の波長のみを使用する場合には、光学フィルタを使用することもできる。

【0082】(4-3)現像工程：本発明に係るカラーフィルタの製造方法では、上記の光源を照射して画像露光を行った後、有機溶剤、または界面活性剤とアルカリ性化合物とを含む水溶液を用いる現像によって、基板上に画像を形成して塗布膜とすることができる。この水溶液には、さらに有機溶剤、緩衝剤、錯化剤、染料または顔料を含ませることができる。現像方法には特に制限はなく、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像などのいずれかでもよい。現像温度は、通常、10～50℃の範囲で選ばれ、中でも15～45℃、特に好ましくは20～40℃である。

【0083】アルカリ性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、水酸化アンモニウムなどの無機アルカリ性化合物や、モノ・ジ・またはトリエタノールアミン、モノ・ジ・またはトリメチルアミン、モノ・ジ・またはトリエチルアミン、モノ・ジ・またはジイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノ・ジ・またはトリイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジイミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、コリンなどの有機アルカリ性化合物が挙げられる。これらのアルカリ性化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

【0084】界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類などのアニオン性界面活性剤、アルキルベタイン類、アミノ酸類などの両性界面活性剤が挙げられる。

【0085】有機溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレン

リコール、ジアセトンアルコールなどが挙げられる。有機溶剤は、単独でも水溶液と併用して使用できる。

【0086】本発明に係るカラーフィルタは、上記方法の他に、(1)色材(b)としてのフタロシアニン系顔料を含み、バイタ樹脂(a1)としてポリイミド系樹脂を含むカラーフィルタ用塗布液を塗布しエッチング法により、画素画像を形成する方法によって製造できる。また、(2)フタロシアニン系顔料を含むカラーフィルタ用塗布液を着色インキとして用い、印刷機により直接透明基板上に画素画像を形成する方法、(3)フタロシアニン系顔料を含むカラーフィルタ用塗布液からなる電着液として用い、基板をこれに浸漬させて所定パターンにされたITO電極上に、着色膜を析出させる方法が挙げられる。さらに、(4)フタロシアニン系顔料を含むカラーフィルタ用塗布液を塗布したフィルムを、透明基板に張り付けて剥離し、画像露光、現像して画素画像を形成する方法、(5)フタロシアニン系顔料を含むカラーフィルタ用塗布液を用い、インクジェットプリンターにより画素画像を形成する方法、などが挙げられる。カラーフィルタの製造方法は、カラーフィルタ用塗布液の組成に応じ、これに適した方法が採用される。

【0087】現像の後のカラーフィルタには、熱硬化処理を施す。この際の熱硬化処理条件は、温度は100～280℃の範囲、好ましくは150～250℃の範囲で選ばれ、時間は熱処理温度にもよるが5～60分の範囲で選ばれる。これら一連の工程を経て、一色のパターンニング画像形成は終了する。この工程を順次繰り返し、ブラック、赤色、緑色、青色をパターンニングし、カラーフィルタを形成する。なお、4色のパターンニングの順番は、上記に限定されるものではない。

【0088】本発明に係るカラーフィルタは、このままの状態画像上にITOなどの透明電極を形成して、カラーディスプレイ、液晶表示装置などの部品の一部として使用されるが、表面平滑性や耐久性を向上させる目的で、必要に応じ、画像上にポリアミド、ポリイミドなどのトップコート層を設けることもできる。また一部、平面配向型駆動方式（IPSモード）などの用途においては、透明電極を形成しないこともある。

【0089】本発明に係る液晶表示装置は、通常、上記カラーフィルタ基板上に配向膜を形成し、スペーサーを散布した後、対向基板と貼り合わせた後、液晶を注入し、電極に結線して完成される。配向膜は、ポリイミドなど樹脂膜が好適である。樹脂膜の形成には、通常、グラビア印刷法および／またはフレキソ印刷法が採用され、樹脂膜の厚さ数10nmとされる。熱焼成によって硬化処理を行った後、紫外線の照射やラビング布による処理によって、表面処理がなされ、液晶の傾きを調整し得る表面状態に加工される。

【0090】スペーサーは、対向基板とのギャップに応じた大きさのものが用いられ、通常3～8μmのものが

好適に使用される。カラーフィルタ上に透明樹脂によってフォトリソグラフィ法によってフォトスペーサー (PS) を形成し、これをスペーサーの代わりに活用することもできる。対向基板としては、通常、アレイ基板が用いられ、特に TFT (薄膜トランジスタ) 基板が好適に用いられる。

【0091】対向基板との貼り合わせのギャップ (隙間) は、液晶表示装置の用途によって異なるが、通常、2~8 μm の範囲で選ばれる。液晶には特に制限はなく、芳香族系、脂肪族系、多環状化合物など、従来から知られている液晶であって、リオトロピック液晶、サーモトロピック液晶などのいずれでもよい。サーモトロピ

ック液晶にはネマティック液晶、スメクティック液晶およびコレステリック液晶などが知られているが、いずれも使用することができる。

【0092】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において使用した (b) 色材は、表-1 に示したとおりである。(a1) バインダ樹脂、(a2) 単量体、(c) 光重合開始系の詳細は、表-2 に示したとおりである。

【0093】

【表1】

表-1

黒色	カーボンブラック (三菱化学社製、MA-7)
赤色	ピグメントレッド245とピグメントイエロー139とを、重量比で13対3の割合で混合した混合物
緑色	ピグメントグリーン36とピグメントイエロー150とを、重量比で17対9の割合で混合した混合物
青色	ピグメントブルー15:6とピグメントバイオレット23とを、重量比で13.5対3.5の割合で混合した混合物

【0094】【実施例1~実施例3、比較例1~比較例3】

<カラーフィルタ用塗布液の調製> カラーフィルタ用塗布液を構成する各成分を、それぞれ表-2 に記載した量を秤量し、さらに全量に対して3.6重量倍のジルコニ

アビーズ (直径0.5mm) を収容したペイントシェーカーを使用して7時間分散処理を行って調製した。

【0095】

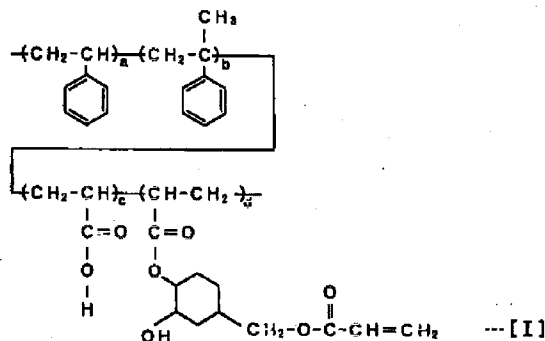
【表2】

表-2

成分の種類	成分の詳細	配合量 (重量部)
(a1) バインダ樹脂	構造式[I] で表される高分子物質	50
(a2) 単量体1	構造式[II] で表される化合物	25
(a2) 単量体2	トリメチロールプロパンアクリレート	25
(b) 色材	表-1 に示した混合物	固形分に対して50重量%
(c) 光重合開始系1	ミヒラズケトン	2
(c) 光重合開始系2	2-メルカプトベンゾチアゾール	2
(c) 光重合開始系2	p-ジメチルアミノ安息香酸メチル	2
(f) 溶媒成分	70ビジブチルアルコール:30ベンゼン	500

【0096】

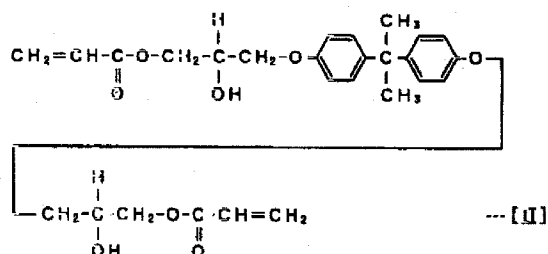
【化1】



[a:b:c:d=55:15:20:10 (モル%), Mw:12,000]

【0097】

【化2】



【0098】＜カラーフィルタの製造＞幅360mm、リップ間隔を200 μm のステンレス製のダイコーターを準備し、このダイコーターの直上部から、アビステ社製の精密空気発生装置（型式：PAU-1220S-HC）を被せた。精密空気発生装置で、装置内雰囲気温度と湿度とを調節することができる。縦370mm、横470mm、厚さ0.7mmのガラス基板（旭硝子社製、商品名：AN635）に、基板のガラス面とスリットダイのリップ先端とのクリアランスを100 μm として配置し、ブラックのカラーフィルタ用塗布液をダイコート法で塗布した。

【0099】塗布に際しては、基板上に形成された塗布膜の乾燥後の平均厚さを0.7 μm となるように、基板の走行速度とカラーフィルタ用塗布液の吐出量とを調節した。塗布液が吐出される雰囲気は、精密空気発生装置で温度を23℃と一定とし、相対湿度を表-3に示した値に調節した空気を、HEPAフィルタを通してカラーフィルタ用塗布液が吐出される雰囲気へ供給した。得られたブラックの塗布膜が形成された基板を、60℃で1分間乾燥した後、110℃で2分間加熱乾燥した。その後、カラーフィルタ用塗布液で形成された塗布膜上に、乾燥後の膜厚が1.5 μm になるように、ポリビニルアルコール水溶液を塗布した後に乾燥して酸素遮断層を形成した。

【0100】

【表3】

表-3

番号\色	黒色	赤色	緑色	青色
実施例1	65	65	65	65
実施例2	70	70	70	70
実施例3	80	80	80	80
比較例1	50	50	50	50
比較例2	40	40	40	40

【0101】次いで、幅30 μm 、縦330 μm 、横110 μm のピッチで繰り返すブラックマトリクス用ネガフォトマスクを使用し、8kWの高圧水銀灯により、300mJ/cm²の露光量で露光処理を行った。その後、現

像処理を、0.1重量%炭酸ナトリウム水溶液を使用し、現像温度23℃で現像を行った。ついで、3kg/cm²の水圧で30秒間スプレー水洗処理を行い、ブラックマトリクスを有する基板を得た。得られた基板について、200℃の温度で、7分間の熱硬化処理を行った。

【0102】次いで、赤色、緑色、青色の各色材料を含むカラーフィルタ用塗布液を使用し、上記と同様の手順で、塗布、予備乾燥、加熱乾燥、露光、現像、水洗、熱硬化の各処理を行い、各色パターンを順次形成し、カラーフィルタを得た。この際、乾燥後の塗布膜の厚さは1.3 μm となるように液吐出量を調整した。塗布液が吐出される雰囲気は、上記したと同様の手法で調湿、調湿した。露光量は各色共、500mJ/cm²、現像処理は0.1重量%炭酸ナトリウム水溶液を使用し、温度25℃で現像を行った。現像後、10kg/cm²の水圧で30秒間スプレー水洗処理を行った。最後の工程で、各色共に200℃15分間の熱硬化処理を行った。なお、現像機は、前述のブラックマトリクス形成に用いたものと同じものを使用した。このようにして、実施例1～実施例3、比較例1～比較例2のカラーフィルタ用塗布液を用いて、100枚づつの樹脂ブラックマトリクス付きカラーフィルタを作製した。

【0103】＜カラーフィルタの評価試験＞得られたカラーフィルタにつき、異物欠陥の発生率と、画素残り欠陥の発生率と有無とを、顕微鏡で観察し、結果を表-4に示した。異物欠陥とは、乾燥・凝集した(b)色材が主成分の異物、画素残り欠陥とはカラーフィルタ用塗布液そのものが残渣として残る異物であって、顕微鏡で観察した異物欠陥および画素残り欠陥とを、[(長径)²+(短径)²]の平方根が50 μm 以上のものと定義した。なお、表-5において黒色、赤色、緑色、青色は、各色のカラーフィルタ用塗布液を意味し、数値はカラーフィルタの中で上記欠陥が観察された枚数を、全枚数(100枚)で除した値(%)であって、欠陥発生率を意味する。

【0104】

【表4】

表-4

番 号	欠陥の種類	黒色	赤色	緑色	青色	合計 (%)
実施例1	異物欠陥	1	0	1	0	2
	画素残り	0	0	0	0	0
実施例2	異物欠陥	0	0	0	0	1
	画素残り	0	0	0	0	0
実施例3	異物欠陥	1	0	0	0	0
	画素残り	0	0	0	0	0
比較例1	異物欠陥	4	1	4	0	9
	画素残り	0	2	1	0	3
比較例2	異物欠陥	5	3	3	3	14
	画素残り	7	4	10	1	22

【0105】表-1～表-4より、次のことが明らかとなる。(1)基板にカラーフィルタ用塗布液を塗布する際の雰囲気相対湿度を、55%以上とした場合は、最終的に得られるカラーフィルタに、異物欠陥や画素残り欠陥などが発生する発生率が極めて低い(実施例1～実施例3参照)。(2)これに対して、雰囲気相対湿度が55%以下とした場合は、異物欠陥や画素残り欠陥などが発生する発生率が極めて高い(比較例1～比較例2参照)。

【0106】

【発明の効果】本発明は、以上詳細に説明したとおり、次のような特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

1. 本発明に係るカラーフィルタ製造方法によれば、基板にカラーフィルタ用塗布液を塗布する際の雰囲気相対湿度を55～100%とするので、スリットダイのリップ先端における塗布液の乾燥による凝集塊の発生を大幅に抑制することができるので、異物欠陥の発生率が極めて低い。

2. 本発明に係るカラーフィルタ製造方法によれば、基板にカラーフィルタ用塗布液を塗布する際の雰囲気相対湿度を55～100%とするので、スリットダイのリップ先端で発生する液中放電の発生を大幅に抑制することができるので、画素残り欠陥の発生率が極めて低い。

3. 本発明に係るカラーフィルタ製造方法で得られるカラーフィルタは、異物欠陥や画素残り欠陥などの発生率が極めて低いので、品質に優れている。

4. 本発明に係るカラーフィルタ製造方法で得られるカラーフィルタから得られる液晶表示装置は、品質が優れたカラーフィルタを用いるので、品質に優れている。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA18 AB13 BC13 BC54 BC74

BC86 EA04

2H042 AA09 AA26

2H048 BA45 BB02 BB24 BB42

2H091 FA02Y FA35Y FB02 LA15